

Cristallisation du polyéthylène basse densité : mesures rhéologiques et calorimétriques

C. Peiti, B. Vergnes et J.M. Haudin

*Mines ParisTech, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), UMR CNRS 7635
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

Résumé : Deux polyéthylènes basse densité, obtenus par procédé tubulaire et procédé autoclave, ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique. Leur masse molaire moyenne en masse est sensiblement identique, mais le matériau autoclave présente une queue de plus fortes masses. Ceci induit des différences notables sur les conditions de cristallisation. Les mesures de spectrométrie mécanique effectuées en fréquence et température mettent en évidence que le facteur de glissement suit une loi d'Arrhenius dans le domaine fluide et un changement de régime au début de la cristallisation, dû à l'apparition des premiers sphérolites. Les mesures calorimétriques et rhéologiques en condition anisotherme corroborent ces résultats en terme de température de transition.

Mots-clé : Spectrométrie mécanique, Cristallisation, Branchements longs

1. Introduction

Les polyéthylènes basse densité (PEBD) sont obtenus par polymérisation sous haute pression (supérieure à 50 MPa) et à des températures supérieures à 300°C. On distingue le procédé tubulaire, où la pression est uniforme et le procédé continu, du procédé autoclave, discontinu et où la pression est inhomogène. Ce dernier procédé se traduit par l'obtention de matériaux dont le niveau de branchement est plus élevé. Ces différences de branchement interviennent au niveau des conditions de cristallisation, qui peuvent avoir une incidence sur les propriétés finales des matériaux, utilisés pour la fabrication de films dans des procédés de soufflage de gaine.

L'objectif de ce travail est de comparer les températures de cristallisation de deux polyéthylènes, obtenues par deux techniques différentes : la calorimétrie et la rhéométrie. Un rhéomètre ou des systèmes dérivés, comme des platines de cisaillement, ont été utilisés par de nombreux auteurs pour déterminer des cinétiques de cristallisation dans des conditions d'écoulement. L'un des matériaux le plus communément étudié est le polypropylène isotactique [1, 2], mais les polyéthylènes ont été plus récemment investigués. Boutahar et al. [3] ont étudié la cinétique de cristallisation statique d'un polyéthylène haute densité (PEHD) dans un rhéomètre. Bustos et al. [4] ont caractérisé les cinétiques de cristallisation sous écoulement de polyéthylènes obtenus par différents procédés (radicalaire, Ziegler, Phillips et métallocène) et ont établi une corrélation entre le

temps de début de cristallisation et un nombre de Weissenberg, défini par le produit d'un temps de relaxation du polymère et du taux de cisaillement de l'écoulement. Zhang et Martins [5] ont travaillé sur un polyéthylène cisailé dans un système nommé "shear DTA", constitué d'un rhéomètre capillaire et d'un analyseur thermique différentiel, sur lequel on enregistre une contrainte de cisaillement fonction du temps et de la température. Ils montrent que le temps de début de la cristallisation isotherme est activé par le cisaillement et qu'une saturation de cet effet se produit pour une déformation de l'ordre de 3000 (les taux de cisaillement appliqués sont compris entre 15 et 65 s⁻¹).

Dans tous ces systèmes, les auteurs s'intéressent à la variation des modules en fonction du temps et en déduisent un taux d'avancement représenté par le

$$\text{facteur } \alpha = \frac{G(t) - G_{\min}}{G_{\max} - G_{\min}}.$$

Il existe une bonne corrélation entre les cinétiques mesurées par calorimétrie et rhéologie. Par contre, ces auteurs ne comparent pas les températures respectives obtenues sur les deux dispositifs. Cette comparaison est en général assez délicate car, si l'on peut facilement étalonner le calorimètre avec un corps pur pour évaluer l'influence du gradient thermique sur les température de transition, cette méthode est difficilement applicable sur le rhéomètre: le corps pur, en général de l'indium, a une viscosité très faible et son utilisation sur les plateaux du rhéomètre n'est pas évidente. Nous avons choisi de comparer la température mesurée par la sonde de platine située sous l'outil, qui donne

en condition isotherme une indication assez précise de la température de la matière, avec la température réelle du matériau mesurée dans le calorimètre avec les mêmes conditions de refroidissement.

2. Caractérisations moléculaires et rhéologiques

Nous allons étudier deux PEBD commerciaux, notés A et B, A ayant été obtenu par un procédé tubulaire et B par un procédé autoclave [6]. Les courbes de chromatographie d'exclusion stérique de ces deux produits montrent une queue de plus fortes masses pour le matériau B (Fig. 1). Le Tableau 1 reprend les principales caractéristiques moléculaires. Le coefficient g' est le rapport de la viscosité intrinsèque de la molécule branchée à celle de la molécule linéaire de même masse. Il est donc représentatif des branchements longs. Le matériau B a un taux de branchements longs supérieur à celui du matériau A, ce que l'on peut observer sur la courbe de chromatographie.

Matériau	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	g'	M_z/M_w
A	12 250	95 000	7,8	0,6	3
B	13 400	70 000	5,2	0,5	2,55

Tableau 1. Caractéristiques moléculaires des deux matériaux [6].

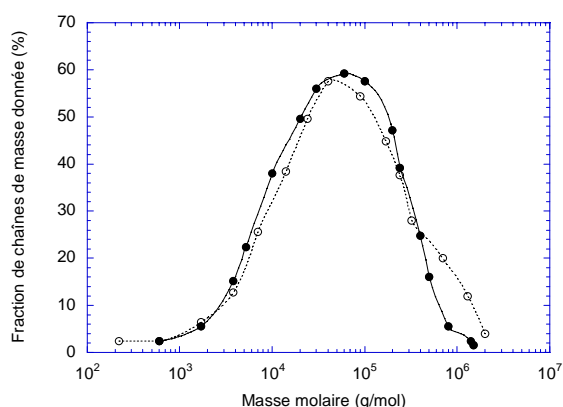


Fig. 1. Distribution des masses molaires, ● : A, ○ : B [6].

Le Tableau 2 reprend les principales caractéristiques rhéologiques obtenues par des mesures en fréquence à différentes températures. Des mesures complémentaires en fluage ont permis d'obtenir les temps longs à la température de référence de 140°C et de définir une distribution des temps de relaxation comme le rapport des temps longs au temps de

Rouse, évalué par des mesures en fréquence dans le domaine du plateau caoutchoutique.

Matériau	Temps de Cole-Cole (s)	Viscosité limite (Pa.s)	Distribution des temps de relaxation
A	37 [6]	180 000	240
B	64 [6]	200 000	425

Tableau 2. Représentation de quelques caractéristiques rhéologiques des matériaux à la température de référence de 140°C.

On peut remarquer que le matériau présentant le taux de branchements longs le plus élevé est celui dont la distribution des temps de relaxation est aussi la plus élevée.

Les essais en fréquence à différentes températures ont permis d'établir la courbe de variation du facteur de glissement a_T en fonction de l'inverse de la température (Fig. 2). Sur un certain domaine, a_T suit une loi d'Arrhenius. Cependant, en dessous d'une certaine température, le facteur de glissement augmente de façon plus importante, ce qui traduit le passage de l'état fluide à l'état solide : le matériau A cristallise à une température supérieure à celle du matériau B.

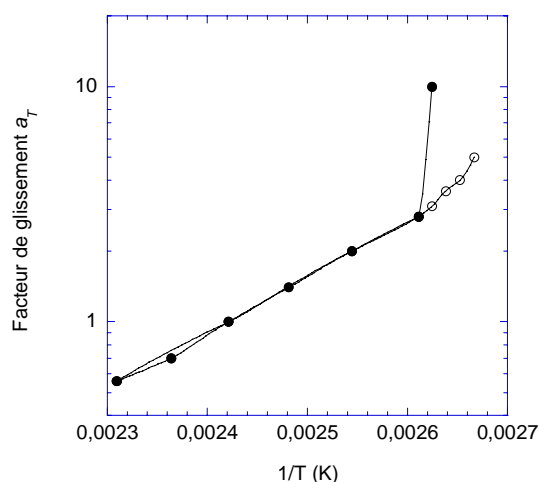


Fig. 2. Evolution du facteur de glissement a_T en fonction de l'inverse de la température, ● : A, ○ : B.

Pour définir le domaine de température de cristallisation des deux matériaux, nous allons comparer les résultats de mesures obtenues en DSC et les mesures rhéologiques obtenues dans les mêmes conditions de refroidissement.

3. Essais de refroidissement

3.1 Mesures calorimétriques

Les mesures sont effectuées sur un analyseur enthalpique différentiel DSC 7 Perkin Elmer. Les échantillons sont conditionnés dans des capsules plates en aluminium serties. Le matériau obtenu à partir du granulé est fondu sous presse et trempé afin d'obtenir des films de 0,1 mm d'épaisseur. Les échantillons prélevés dans les films subissent un cycle thermique comportant une première fusion à 10°C/min, un maintien à 180°C pendant 4 min et un refroidissement à 2°C/min jusqu'à 40°C. On effectue une seconde fusion à 10°C/min, suivie d'un refroidissement plus rapide, à 5°C/min, et enfin un dernier cycle fusion/refroidissement à 10°C/min. Les pics de cristallisation permettent d'obtenir les températures de cristallisation que l'on prend habituellement au sommet du pic, cette température étant corrigée du gradient thermique à partir d'une courbe d'étalonnage d'un échantillon d'un corps pur (indium). On peut également prendre comme température de début de cristallisation le début du pic, ce qui est plus délicat à détecter sur un polymère. Le Tableau 3 donne les températures corrigées obtenues sur les deux matériaux.

Matériau	V.refroid. (°C/min)	Début pic (°C)	Sommet pic (°C)	Enthalpie (J/g)
A	2	110,3	108,5	76
A	5	108,9	107,5	95
A	10	108,5	106,8	95
B	2	106,9	105,9	75
B	5	106,2	104,7	93
B	10	105,7	104,2	93

Tableau 3. Températures de cristallisation obtenues en DSC sur les deux matériaux.

On constate que le matériau A cristallise à une température supérieure à celle du matériau B. Le taux de cristallinité des deux matériaux est identique, égal à 32%.

3.2 Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques sont effectuées sur un rhéomètre Arès, en imposant des cycles thermiques entre 180°C et 100°C, comportant une vitesse de chauffage de 10°C/min et des vitesses de refroidissement de 2, 5 et 10°C/min, sur des échantillons stabilisés avec 0,5% d'Irganox 1010.

On mesure les modules à une fréquence de 10 rd/s et une déformation de 1%. L'épaisseur de l'échantillon est de 1,25 mm. Nous avons vérifié, en utilisant d'autres entrefers compris entre 1 et 0,5 mm, que la température de transition n'était pas modifiée pour les différents entrefers. La température obtenue sur les deux modules visqueux et élastiques est identique en fonction des conditions de refroidissement. Nous avons vérifié que l'ajout de stabilisant ne modifiait pas les températures de cristallisation. La température prise en compte pour le début de la cristallisation correspond au changement rapide de la valeur des modules (Fig. 3). La reproductibilité des différents essais permet de connaître cette température avec une incertitude inférieure à 1°C.

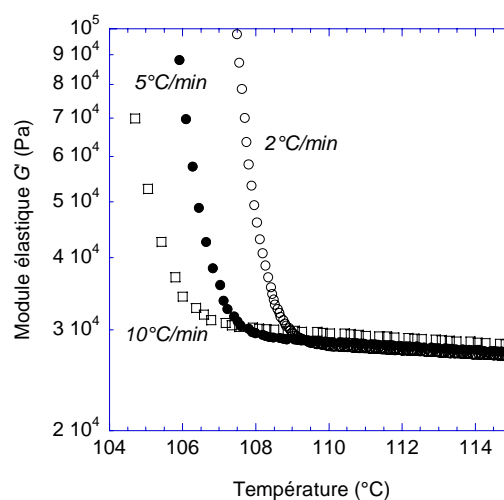


Fig. 3. Evolution du module élastique en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement pour le matériau A.

4. Discussion et conclusions

Les Tableaux 4 et 5 montrent les résultats comparatifs, pour les deux matériaux, des mesures calorimétriques et mécaniques obtenues dans les mêmes conditions de refroidissement. On constate que l'évolution est identique.

Vitesse de refroid. (°C/min)	Température début (°C) (Rhéomètre)	Température début (°C) (DSC)	Température pic (°C) (DSC)
2	109	110,5	108,5
5	108	108,9	107,5
10	107	108,5	106,8

Tableau 4. Températures de cristallisation obtenues en DSC et en rhéométrie sur le matériau A.

Vitesse de refroid. (°C/min)	Température début (°C) (Rhéomètre)	Température début (°C) (DSC)	Température pic (°C) (DSC)
2	106	106,9	105,9
5	105	106,2	104,7
10	104	105,7	104,2

Tableau 5. Températures de cristallisation obtenues en DSC et en rhéométrie sur le matériau B.

Quand la vitesse de refroidissement augmente, la température de cristallisation diminue. On constate sur la Figure 4 que la température obtenue sur le rhéomètre est intermédiaire entre les températures de début et de pic obtenues en DSC, mais plus proche de celle du pic.

On peut cependant discuter cette concordance, en considérant qu'au pic de cristallisation le matériau n'est pas dans le même stade d'avancement de cristallisation que dans le rhéomètre. D'autre part, il n'est pas tenu compte d'une éventuelle correction due au gradient thermique dans le rhéomètre : nous considérons que la température mesurée par la sonde PRT placée sous le plateau du rhéomètre est celle de l'échantillon, ce qui est vérifié en condition isotherme.

Les différences entre les températures de cristallisation des deux matériaux peuvent être reliées à leurs températures d'équilibre thermodynamique, déduites des mesures DSC : 112,4°C pour A et 111,2°C pour B. Ceci est conforme à l'architecture moléculaire des polymères (taux de branchements longs) et en accord avec la bibliographie [4].

Références

- [1] Duplay C., Monasse B., Haudin J.M., Costa J.M. *Polymer Int.*, 48, 320-326 (1999).
- [2] Koscher E., Fulchiron R., Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics, *Polymer*, 6931-6942 (2002).
- [3] Boutahar K., Carrot C., Guillet J., *Macromolecules*, 31, 1921-1929 (1998).
- [4] Bustos F., Cassagnau P., Fulchiron R., Effect of molecular architecture on quiescent and shear induced crystallisation of polyethylene, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1597-1607 (2006).

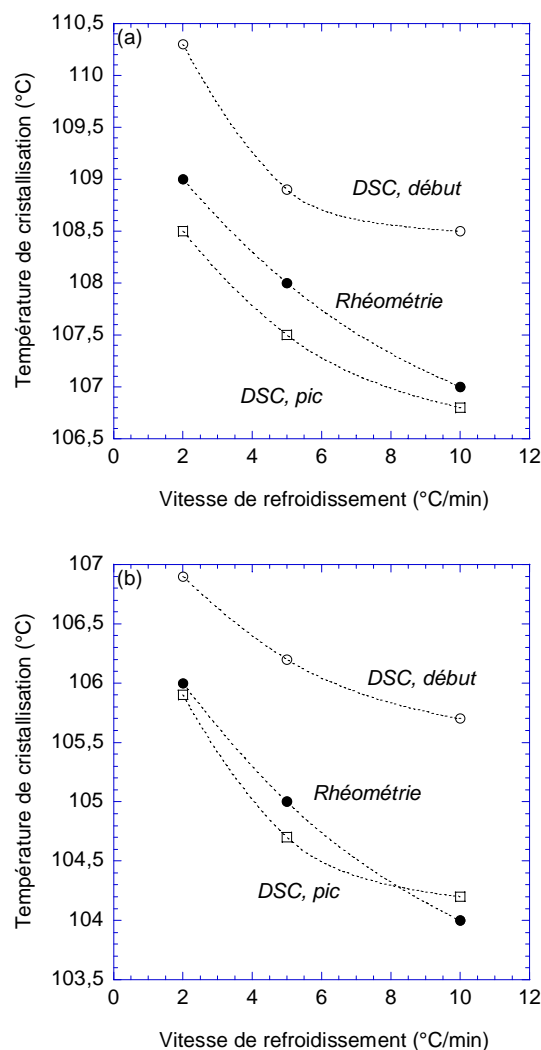


Fig. 4. Evolution des températures de cristallisation avec la vitesse de refroidissement pour les essais de rhéologie et de DSC; (a) matériau A, (b) matériau B.

- [5] Zhang W., Martins J.A., Evaluation of effect of melt memory on shear induced crystallisation of low density polyethylene, *Macromol. Rapid Commun.*, 27 1067-1072 (2006).

- [6] André J.M., *Modélisation thermomécanique et structurale du soufflage de gaine de polyéthylènes*, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (1999)